

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51



Eur päisches Pat ntamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 507 732 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: 26.04.95

Int. Cl.⁸: **C07C 309/11, C07C 309/51,
D06P 1/649, D06P 3/24**

Anmeldenummer: 92810214.4

Anmeldetag: 24.03.92

Asymmetrisches Oxalsäure-diarylamid.

Priorität: 03.04.91 CH 987/91
05.02.92 CH 325/92

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.10.92 Patentblatt 92/41

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
26.04.95 Patentblatt 95/17

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT
SE

Entgegenhaltungen:
US-A- 3 529 982
US-A- 3 542 573

Patentinhaber: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

Erfinder: Kaschig, Jürgen, Dr.
Rötebuckweg 30
W-7800 Freiburg (DE)
Erfinder: Rehnert, Gerhard, Dr.
Welherweg 1/7
CH-4123 Allschwil (CH)
Erfinder: Metzger, Georges
Herrenweg 228
F-68480 Moernach (FR)

EP 0 507 732 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

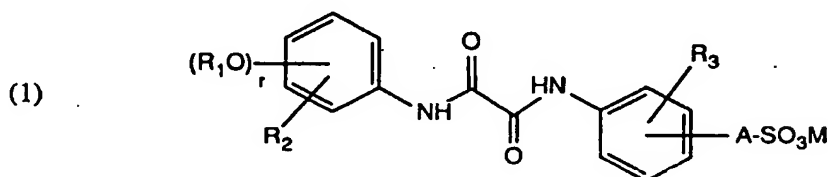
Beschr ibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues, wasserlösliches, asymmetrisches Oxalsäurediarylamid sowie seine Verwendung zur photochemischen und thermischen Stabilisierung von natürlichen und syntheti-

5 Sulfogruppenhaltige Oxalsäure-diarylamide sind z.B. aus den US-Patentschriften 3 529 982, 4 003 875 und 3 542 573 bekannt. In den ersten beiden Referenzen werden asymmetrische, in der dritten Referenz symmetrische Oxalsäure-diarylamide offenbart. Diese Verbindungen haben jedoch den Nachteil, dass sie gegenüber Polyamidfasern schlechtere Ausziehgrade aufweisen.

10 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich durch geeignete Wahl von sulfogruppenhaltigen Substituenten ein asymmetrisches Oxalsäure-diarylamid herstellen lässt, das wasserlöslich und faseraffin ist. Es eignet sich daher für den Einsatz als photochemischer Stabilisator von natürlichen und synthetischen Polyamidfasern und deren Färbungen und kann in allen üblichen Färbe- und Nachbehandlungsverfahren verwendet werden, wobei mit dieser Verbindung gute Nassechtheiten erzielt werden.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein wasserlösliches, asymmetrisches Oxalsäure-diarylamid der allgemeinen Formel



25

worin

- 30 R₁ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch Hydroxy oder Alkoxy substituiertes C₁-C₅ Alkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₅ Alkyl substituiertes Benzyl
 R₂ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂ Alkyl oder Phenyl-C₁-C₅ alkyl
 R₃ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂ Alkyl, Phenyl-C₁-C₅ alkyl oder C₁-C₅ Alkoxy
 A die direkte Bindung oder einen zweiwertigen Rest der Formel -O-Q-, worin
 Q unsubstituiertes oder durch Hydroxy substituiertes C₁-C₆ Alkyl, und
 M Wasserstoff oder Alkalimetall und
 35 r 2, 1 oder 0 bedeuten.

Bei der Definition der Reste R₁ bis R₃ stellen C₁-C₅ Alkyl und C₁-C₅ Alkoxy solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele für derartige Gruppen sind: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl oder Isoamyl bzw. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Isobutoxy, tert.-Butoxy oder tert.-Amyloxy.

40 C₁-C₁₂ Alkyl für die Definition von R₂ und R₃ können verzweigte oder unverzweigte Reste sein. Es kommen beispielsweise die unter C₁-C₅ Alkyl definierten Vertreter als auch Alkylreste mit höherer Kohlenstoffanzahl in Betracht, wie z.B. Pentyl, Neopentyl, tert. Pentyl, Hexyl, Isohexyl, Heptyl, Ocryl, iso-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl.

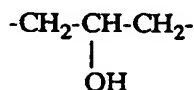
C₁-C₆ Alkylen bei der Definition von Q bedeutet einen zweiwertigen, gesättigten Kohlenwasserstoffrest wie z.B. Methylen, Ethylen, Propylen, Trimethylen, Tetramethylen, Ethylethylen, Pentamethylen oder Hexamethylen.

45 Phenyl-C₁-C₅ Alkyl bedeutet beispielsweise Phenethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl oder vorzugsweise Benzyl.

Halogen bedeutet Fluor, Brom oder Chlor. Chlor ist bevorzugt.

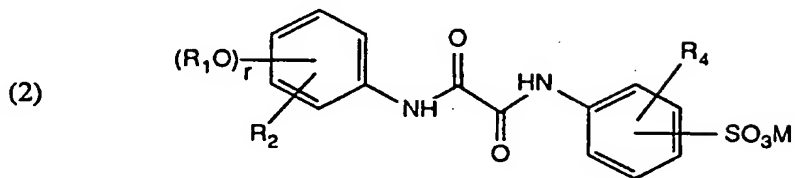
50 Als Beispiele für Alkalimetalle seien Lithium, Natrium oder Kalium genannt. Bevorzugt ist Natrium.

Vorzugsweise kommt eine Verbindung der Formel (1) in Betracht, bei der Q Trimethylen oder



bedeutet.

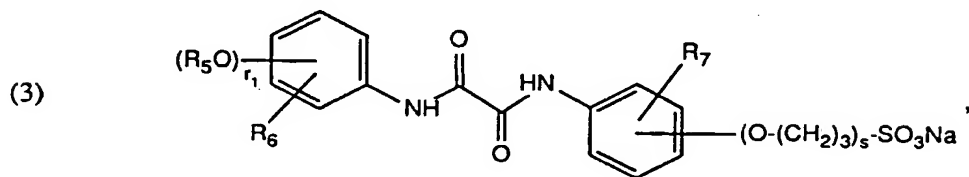
Ein weiteres bevorzugtes Oxalsäurediarylamid entspricht der Formel



worin

R₄ C₁-C₁₂Alkyl oder C₁-C₅Alkoxy bedeutet und
R₁, R₂, M und r die in Formel 1 angegebene Bedeutung haben.

Im Vordergrund des Interesses steht eine Verbindung der Formel



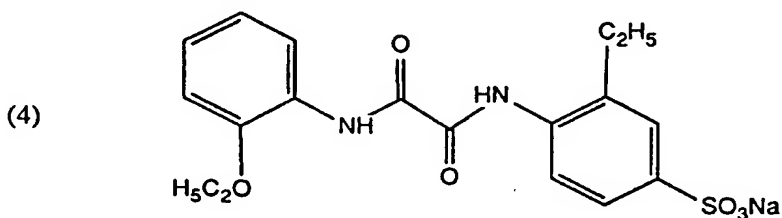
worin

R₅ C₁-C₃Alkyl,
R₆ Wasserstoff oder C₁-C₃Alkyl,
R₇ Wasserstoff oder C₁-C₃Alkoxy
r₁ 0, 1 oder 2, und
s 0 oder 1 bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt ist dabei eine Verbindung, bei der

R₅ Ethyl und
R₆ Wasserstoff oder Ethyl bedeuten.

Hervorzuheben ist die Verbindung der Formel



Die Herstellung des erfindungsgemässen asymmetrischen Oxalsäure-diarylamids der allgemeinen Formel (1) geschieht nach an sich bekannten Methoden, wie sie z.B. in der US-A-3,529,982 beschrieben sind. Man gelangt zu der Verbindung, indem man in an sich bekannter Weise Oxalsäure oder deren Ester in der ersten Stufe halbseitig durch Umsetzung von Oxalsäure oder Oxalsäureestern, insbesondere Alkylestern, mit etwa äquimolaren Mengen der entsprechenden Anilinverbindung amidiert. Eine bevorzugte Methode besteht zum Beispiel darin, dass Oxalsäure, Oxalsäurehalbester oder Oxalsäurediester mit gleichartigen oder verschiedenartigen Esterresten mit etwa äquimolaren Mengen der Anilinverbindung in der Schmelze oder in gegenüber den Reaktionspartnern inerten organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von wasserfreier Borsäure bei Temperaturen zwischen etwa 50 und 200 °C kondensiert werden. Nach Isolierung des so erhaltenen Amid-Esters bzw. der Amid-Säure werden in der zweiten Stufe die noch verbliebene Carboxyl-

gruppe bzw. Carboxylatgruppe des Oxalsäurehalbamids mit einem zweiten, von dem in der ersten Stufe verschiedenen Anilin unter analogen Bedingungen kondensiert, wobei im allgemeinen zweckmässig eine um 50 bis 100°C höhere Temperatur, die etwa zwischen 100 und 250°C liegt, gewählt wird. Auch hier werden etwa äquimolare Mengen eingesetzt.

- 5 Geeignete inerte organische Lösungsmittel, wie vorstehend erwähnt, sind insbesondere solche mit einem oberhalb etwa 160°C liegenden Siedepunkt, also zum Beispiel höhere Benzolkohlenwasserstoffe oder halogenierte Benzole wie die Di- oder Trichlorbenzole.

Die Einführung der zweiten Amidgruppe kann andererseits auch durch halbseitige Verseifung des in der ersten Stufe hergestellten Amid-Esters zur Amid-Säure, Überführung in das Amid-Säurehalogenid und
10 nachfolgende Amidierung der Säurehalogenidgruppe erfolgen.

Das so erhaltene Oxylsäurediarylamid, das noch freie Hydroxygruppen enthält, wird anschliessend in bekannter Weise verethert.

Das erfindungsgemässe asymmetrische Oxalsäure-diarylamid findet Verwendung zur photochemischen und thermischen Stabilisierung von natürlichen und synthetischen Polyamidfasermaterialien und deren
15 Färbungen. In seiner Anwendung zeichnet es sich durch eine hohe Lichtstabilität und eine gute Faseraffinität aus und verleiht den mit diesen Verbindungen behandelten Fasermaterialien eine verbesserte photochemische Stabilität. Bei den natürlichen Polyamidfasern, insbesondere bei Wolle, äussert sich die verbesserte Photostabilität in einer Stabilisierung des Fasergrundweisses.

Unter Polyamidfasermaterial wird dabei synthetisches Polyamid, wie z.B. Polyamid 6, Polyamid 66 oder
20 auch Polyamid 12, aber auch Wolle und Seide verstanden. Neben den reinen Polyamidfasern kommen vor allem Fasermischungen, z.B. von Polyamid 6/Wolle oder aus Polyurethan und Polyamid in Betracht, so z.B. Trikotmaterial aus Polyamid/Polyurethan im Mischungsverhältnis 70:30. Ebenso kommen Fasermischungen aus Polypropylen und Polyamid in Frage. Grundsätzlich kann das reine oder gemischte Polyamidmaterial in verschiedenen Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Garn, Gewebe, Gewirke oder Teppiche.

25 Vor allem Polyamidmaterial, auch in Mischungen mit Polyurethan oder Polypropylen, das Licht und Hitze ausgesetzt ist und z.B. als Autopolsterstoff, Teppich oder Badebekleidungsstoff vorliegt, eignet sich besonders für die Anwendung der erfindungsgemässen Verbindung.

Die Verbindung der Formel (1) wird erfindungsgemäss aus wässrigem Bad appliziert. Die Menge der zugesetzten Verbindung hängt vom Substrat und der gewünschten Stabilisierung ab. Im allgemeinen setzt
30 man 0,01 bis 10 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Substrat, zu.

Die Applikation der erfindungsgemässen Verbindung kann vor oder nach dem Färben, oder vorzugsweise während des Färbens, nach einem Ausziehverfahren bei Flottenverhältnissen von 1:5 bis 1:500, vorzugsweise 1:10 bis 1:50 erfolgen. Zweckmässigerweise wird die Verbindung dem Färbebad zugesetzt.

Die erfindungsgemässe Verbindung kann aber auch kontinuierlich mittels Niedrigauftragssystemen oder
35 Heissapplikationssystemen appliziert werden.

Beim Kontinue-Verfahren beträgt der Flottenauftrag zweckmässig 30-400 Gew.-%, vorzugsweise 75-250 Gew.-%. Zur Fixierung der applizierten Farbstoffe und der erfindungsgemässen Verbindung wird das Fasermaterial einer Hitzebehandlung unterworfen. Der Fixierprozess kann auch nach der Kaltverweilmethode erfolgen.

40 Die Hitzebehandlung erfolgt vorzugsweise durch ein Dämpfverfahren unter Behandlung in einem Dämpfer mit gegebenenfalls überhitztem Dampf bei einer Temperatur von 98 bis 105°C während z.B. 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 5 Minuten. Die Fixierung der Farbstoffe und der Verbindung der Formel (1) gemäss dem Kaltverweilverfahren kann durch Lagerung der imprägnierten und vorzugsweise aufgerollten Ware bei Raumtemperatur (15 bis 30°C), z.B. während 3 bis 24 Stunden erfolgen, wobei die Kaltverweilzeit
45 bekanntlich von der Art des applizierten Farbstoffes abhängig ist.

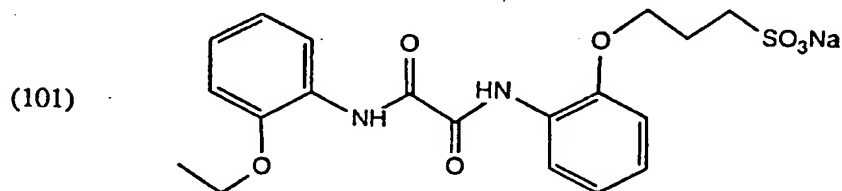
Nach Beendigung des Färbeprozesses bzw. der Fixierung werden die hergestellten Färbungen auf übliche Weise gespült und getrocknet.

Die Färbung erfolgt in üblicher Weise, z.B. mit Metallkomplex-, Anthrachinon- oder Azofarbstoffen und Mischungen dieser Farbstoffe. Als Metallkomplexfarbstoffe werden die bekannten Typen, insbesondere die
50 1:2-Chrom- oder 1:2-Kobaltkomplexe von Mono- oder Disazo- oder Azomethinfarbstoffen eingesetzt, die in der Literatur in grosser Zahl beschrieben sind. Neben diesen kommen natürlich auch Farbstoffe aus anderen Farbstoffklassen in Frage, wie z.B. Dispersions- oder auch Reaktivfarbstoffe.

Die folgenden Herstellungsvorschriften der neuen Verbindungen und Anwendungsbeispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung. Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozent Gewichtsprozent. Die Prozentangaben betreffend die Zusätze der einzelnen Färbe- bzw. Behandlungsbäder beziehen sich, wenn
55 nicht anders angegeben, auf das Fasermaterial.

Beispiel 1: In einer Suspension aus 4,9 g (14,3 mol) 2-Ethoxy-2'-hydroxy-oxalsäure-bis-anilid-Natriumsalz hergestellt durch Kristallisation von 2-Ethoxy-2'-hydroxy-bis-anilid in Natronlauge) und 200 ml Aceton

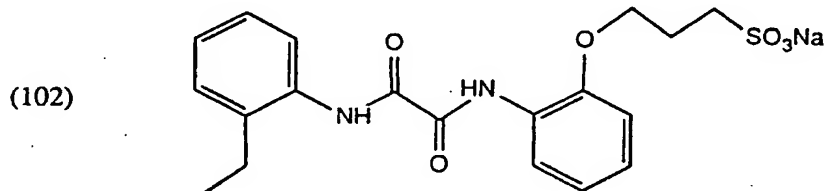
wird eine Lösung aus 1,75 g (14,3 mmol) 1,3-Propansulton und 50 ml Aceton gegeben. Nach einer Stunde Erwärmen unter Rückfluss und Abkühlen wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Man erhält 5,45 g der Verbindung der Formel



welche aus Ethanol/Wasser (8:2) zu einer farblosen Substanz umkristallisiert wird. Ausbeute 86%; F_p 236-238 °C.

| Elementaranalyse für $C_{19}H_{21}N_2O_7SNa \cdot 0,25 H_2O$: | | | | |
|--|-----------|----------|----------|---------|
| Gefunden: | 50,91% C; | 4,83% H; | 6,30% N; | 7,08% S |
| Berechnet: | 50,87% C; | 4,75% H; | 6,24% N; | 7,14% S |

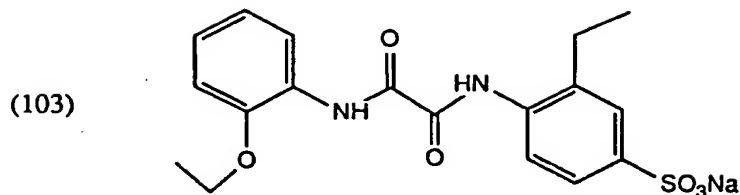
Beispiel 2: Entsprechend Beispiel 1 werden 4,4 g (14,3 mmol) 2-Ethyl-2'-hydroxy-oxalsäure-bis-anilid-Natriumsalz mit 1,93 g (15,8 mmol) 1,3-Propansulton umgesetzt. Es werden nach Umkristallisieren aus 45%igem Ethanol 2,72 g der farblosen Verbindung der Formel



erhalten. Ausbeute 44%; F_p 210-212 °C

| Elementaranalyse für $C_{19}H_{21}N_2O_6SNa \cdot 0,25 H_2O$: | | | | |
|--|-----------|----------|----------|---------|
| Gefunden: | 52,78% C; | 4,98% H; | 6,58% N; | 7,12% S |
| Berechnet: | 52,71% C; | 5,00% H; | 6,47% N; | 7,40% S |

Beispiel 3: Zu einer Schmelze aus 9,48 g (40 mmol) 2-Ethoxy-oxalsäureanilidmonoethylester und 5,44 g Imidazol werden bei 100 °C 8,02 g (38 mmol) 2-Ethylsulfanilsäure-Natriumsalz zugegeben. Es wird $\frac{1}{2}$ Stunde auf 110 °C, anschließend 2 Stunden auf 130 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmasse in 200 ml Wasser eingetragen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit 50 ml Eiswasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 6,95 g der Verbindung der Formel



Ausbeute 44%; $F_p > 300^\circ\text{C}$

| Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_6\text{SNa} \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$: | | | | |
|--|-----------|----------|----------|---------|
| Gefunden: | 51,6% C; | 4,7% H; | 6,8% N; | 7,5% S |
| Berechnet: | 51,60% C; | 4,69% H; | 6,68% N; | 7,65% S |

Beispiele 4 bis 29:

Herstellung der Verbindungen (104) bis (107), (110) bis (114), (117) bis (121) und (123) bis (129)

Analog zu Beispiel 2 werden zu einer Schmelze aus 40 mmol substituiertem Oxalsäureanilidmonoalkylester und 80 bis 200 mmol Imidazol bei 100°C 38 mmol gegebenenfalls substituierter Sulfanil- bzw. Metanilsäure zugegeben. Es wird $\frac{1}{2}$ Stunde auf 110°C , anschliessend 1 bis 3 Stunden auf 130°C erhitzt. Die Vollständigkeit des Umsatzes wird mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmasse in ca. 200 ml Wasser eingetragen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Im Falle der Verbindungen (104) und (105) wird anstelle des Wassers Aceton, im Falle der Verbindungen (106), (107) und (114) Ethanol zur Aufarbeitung verwendet. Die Ausbeuten sind Tabelle I zu entnehmen.

Herstellung der Verbindung (116):

Zu einer Lösung aus 4,51 g (14,25 mmol) 2,5-Dimethoxy-4'-hydroxy-oxalsäure-bis-anilid und 100 ml Dimethylformamid werden 4,2 g (21,4 mmol) 30%ige methanolische Lösung von Natriummethylat sowie 4,42 g (21,4 mmol) 3-chlor-2-hydroxypropansulfonsäure-Natriumsalz gegeben. Nach 15-stündigem Rühren bei 150°C wird der entstandene Niederschlag (NaCl) abfiltriert und das Filtrat bei $75^\circ\text{C}/0,13 \text{ Pa}$ eingedampft. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen. Nach Zugabe Dimethylformamid/Ethanol umkristallisiert wird. Es werden 3,8 g eines weissen Pulvers erhalten.

Herstellung der Verbindung (109)

Die Verbindungen werden analog Verbindung (116) durch Umsetzung von 2-Ethoxy-2'-hydroxy-oxalsäure-bis-anilid hergestellt.

Herstellung der Verbindungen (108), (115) und (122)

Die Verbindungen werden analog Beispiel 1 hergestellt.

Herstellung der Ausgangsverbindung für die Verbindungen (115) und (116): 2,5-Dimethoxy-4'-hydroxy-oxalsäure-bisanilid

5,07 g (20 mmol) 2,5-Dimethoxy-oxalsäureanilid-monomethylester und 2g (18 mmol) 4-Aminophenol werden in Gegenwart katalytischer Mengen Bortrifluorid unter leichtem Vakuum auf 150°C erwärmt und entstehender Alkohol abdestilliert. Nach 5,5 Stunden wird abgekühlt und die Reaktionsmasse mit 40 ml Ethanol versetzt. Durch Kristallisation bei -5°C werden 3,4 g Rohprodukt erhalten, welches durch Waschen mit heissem Trichlorethylen gereinigt wird.
Fp. $204-205^\circ\text{C}$

| Elementaranalyse für C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₅ : | | | |
|--|-----------|----------|----------|
| Gefunden: | 60,58% C; | 5,19% H; | 8,88% N; |
| Berechnet: | 60,75% C; | 5,1% H; | 8,86% N; |

5

Herstellung der Ausgangsverbindung für die Verbindung (122): 2-Methoxy-5-methyl-4'-hydroxy-oxalsäure-bisanilid

10

8,3 g (41,5 mmol) 4-Hydroxy-oxalsäureanilid-monoethylester und 6,85 g (50 mmol) 2-Methoxy-5-methylanilin werden unter leichtem Vakuum auf 130 °C erwärmt und entstehender Alkohol abdestilliert. Nach 7 Stunden wird abgekühlt und die Reaktionsmasse mit 100 ml Aceton verrührt. Unlösliches Nebenprodukt wird abfiltriert und das Filtrat in 130 ml Wasser gegeben, wobei das Produkt ausfällt.

15

Ausbeute 6,27 g
Fp. 189-190 °C

| Elementaranalyse für C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄ : | | | |
|--|-----------|---------|----------|
| Gefunden: | 64,0% C; | 5,4% H; | 9,4% N; |
| Berechnet: | 63,99% C; | 5,3% H; | 9,32% N; |

20

25

30

35

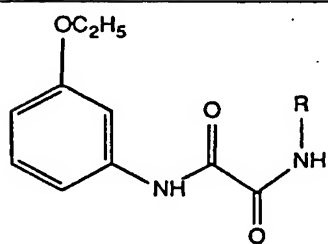
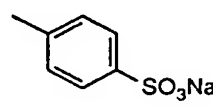
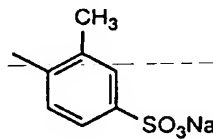
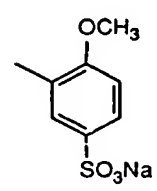
40

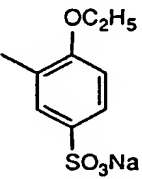
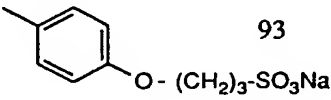
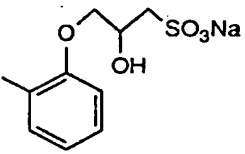
45

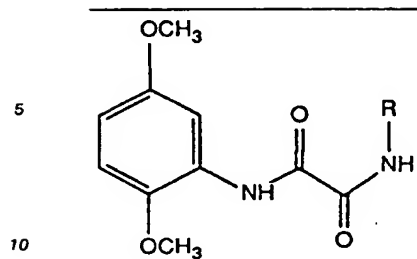
50

55

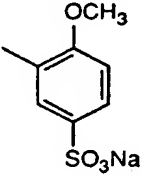
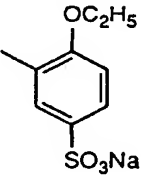
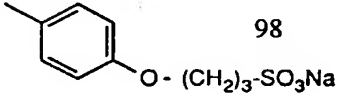
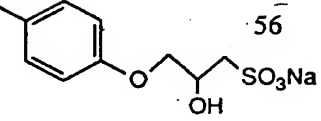
Tabelle I:

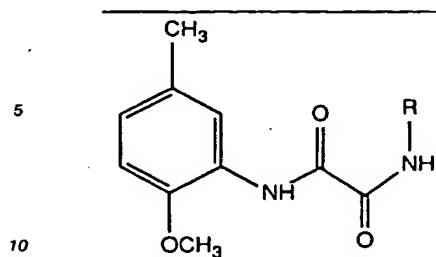
| | | | | |
|----|---|---|-----------------|---|
| 5 |  | | | |
| 10 | | | | |
| 15 | Verbindung Nr. | R | Ausbeute [%] | Elementaranalyse |
| 20 | (104) |  | 53 | $C_{16}H_{15}N_2O_6SNa$ gef.: 49,68% C; 4,11% H; 7,28% N; 7,84% S ber.: 49,74% C; 3,91% H; 7,25% N; 8,3% S |
| 25 | | | | |
| 30 | (105) |  | 62 | $C_{17}H_{17}N_2O_6SNa$ gef.: 50,99% C; 4,14% H; 7,16% N; 7,90% S ber.: 51,00% C; 4,28% H; 7,00% N; 8,01% S |
| 35 | | | | |
| 40 | (106) |  | 81 | $C_{17}H_{17}N_2O_7SNa$ gef.: 47,72% C; 4,32% H; 6,69% N; 7,40% S ber.: 47,66% C; 4,31% H; 6,54% N; 7,48% S |
| 45 | | | | |
| 50 | | | | |
| 55 | | | | |

| Verbindung Nr. | R | Ausbeute [%] | Elementaranalyse |
|-------------------|--|-----------------|---|
| (107) |  | 71 | $C_{18}H_{19}N_2O_7SNa \cdot \frac{1}{2}H_2O$ gef.: 49,39% C; 4,52% H; 6,77% N; 7,35% S ber.: 49,70% C; 4,51% H; 6,44% N; 7,37% S |
| (108) |  | 93 | $C_{19}H_{21}N_2O_7SNa$ gef.: 51,01% C; 4,82% H; 6,35% N; 7,09% S ber.: 51,35% C; 4,76% H; 6,30% N; 7,21% S |
| (109) |  | 37 | $C_{19}H_{21}N_2O_8SNa \cdot H_2O$ gef.: 47,70% C; 4,70% H; 6,00% N; 7,20% S ber.: 47,69% C; 4,84% H; 5,89% N; 6,70% S |

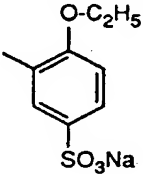
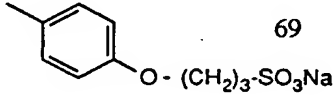
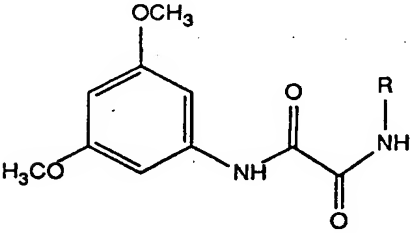


| Verbindung Nr. | R | Ausbeute [%] | Elementaranalyse |
|-------------------|---|-----------------|--|
| (110) | | 44 | $C_{16}H_{15}N_2O_7SNa$ gef.: 47,48% C; 3,82% H; 6,95% N; 7,86% S ber.: 47,76% C; 3,76% H; 6,96% N; 7,97% S |
| (111) | | 52 | $C_{17}H_{17}N_2O_7SNa \cdot \frac{1}{2} H_2O$ gef.: 48,40% C; 4,10% H; 6,80% N; 7,40% S ber.: 48,51% C; 4,19% H; 6,65% N; 7,61% S |
| (112) | | 35 | $C_{18}H_{19}N_2O_6SNa \cdot \frac{1}{2} H_2O$ gef.: 51,60% C; 4,70% H; 6,80% N; 7,50% S ber.: 51,60% C; 4,69% H; 6,68% N; 7,65% S |

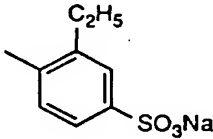
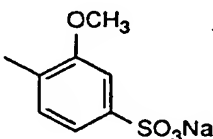
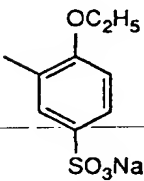
| Verbindung Nr. | R | Ausbeute [%] | Elementaranalyse |
|-------------------|---|-----------------|---|
| (113) |  | 69 | $C_{17}H_{17}N_2O_8SNa$ gef.: 47,02% C; 4,06% H; 6,86% N; 7,05% S ber.: 47,22% C; 3,96% H; 6,47% N; 7,41% S |
| (114) |  | 87 | $C_{18}H_{19}N_2O_8SNa$ gef.: 48,00% C; 4,30% H; 6,60% N; 6,80% S ber.: 48,43% C; 4,29% H; 6,28% N; 7,18% S |
| (115) |  | 98 | $C_{19}H_{21}N_2O_8SNa \cdot \frac{1}{2}H_2O$ gef.: 48,53% C; 4,50% H; 5,98% N; 6,79% S ber.: 48,61% C; 4,72% H; 5,96% N; 6,82% S |
| (116) |  | 56 | $C_{19}H_{21}N_2O_9SNa$ gef.: 47,87% C; 4,64% H; 6,02% N; 6,64% S ber.: 47,90% C; 4,44% H; 5,88% N; 6,73% S |

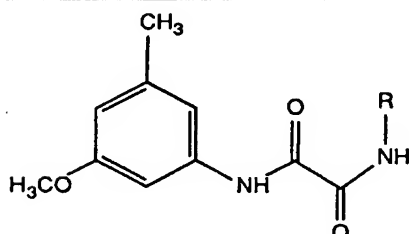
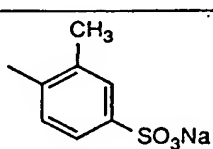
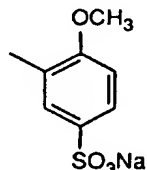
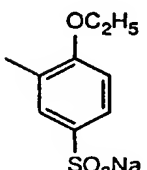


| Verbindung Nr. | R | Ausbeute [%] | Elementaranalyse |
|-------------------|---|-----------------|--|
| (117) | | 40 | $C_{16}H_{15}N_2O_6SNa$ gef.: 49,40% C; 4,00% H; 7,30% N; 8,30% S ber.: 49,74% C; 3,91% H; 7,25% N; 8,29% S |
| (118) | | 62 | $C_{17}H_{17}N_2O_6SNa \cdot \frac{1}{2}H_2O$ gef.: 50,20% C; 4,40% H; 7,10% N; 8,00% S ber.: 50,20% C; 4,38% H; 6,89% N; 7,89% S |
| (119) | | 35 | $C_{18}H_{19}N_2O_6SNa \cdot \frac{1}{2}H_2O$ gef.: 51,76% C; 4,72% H; 6,82% N; 7,65% S ber.: 51,60% C; 4,69% H; 6,68% N; 7,65% S |
| (120) | | 38 | $C_{17}H_{17}N_2O_7SNa \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ gef.: 46,57% C; 4,59% H; 6,59% N; 7,30% S ber.: 46,52% C; 4,48% H; 6,38% N; 7,30% S |

| Verbindung Nr. | R | Ausbeute [%] | Elementaranalyse |
|-------------------|--|-----------------|--|
| (121) |  | 68 | $C_{18}H_{19}N_2O_7SNa \cdot \frac{1}{2} H_2O$ gef.: 49,27% C; 4,60% H; 6,49% N; 7,34% S ber.: 49,20% C; 4,59% H; 6,37% N; 7,29% S |
| (122) |  | 69 | $C_{19}H_{21}N_2O_7SNa \cdot \frac{1}{2} H_2O$ gef.: 51,00% C; 4,80% H; 6,30% N; 7,20% S ber.: 51,35% C; 4,76% H; 6,30% N; 7,21% S |
| (123) |  | 58 | $C_{17}H_{17}N_2O_7SNa$ gef.: 48,70% C; 4,10% H; 6,80% N; 7,60% S ber.: 49,00% C; 4,12% H; 6,73% N; 7,70% S |

EP 0 507 732 B1

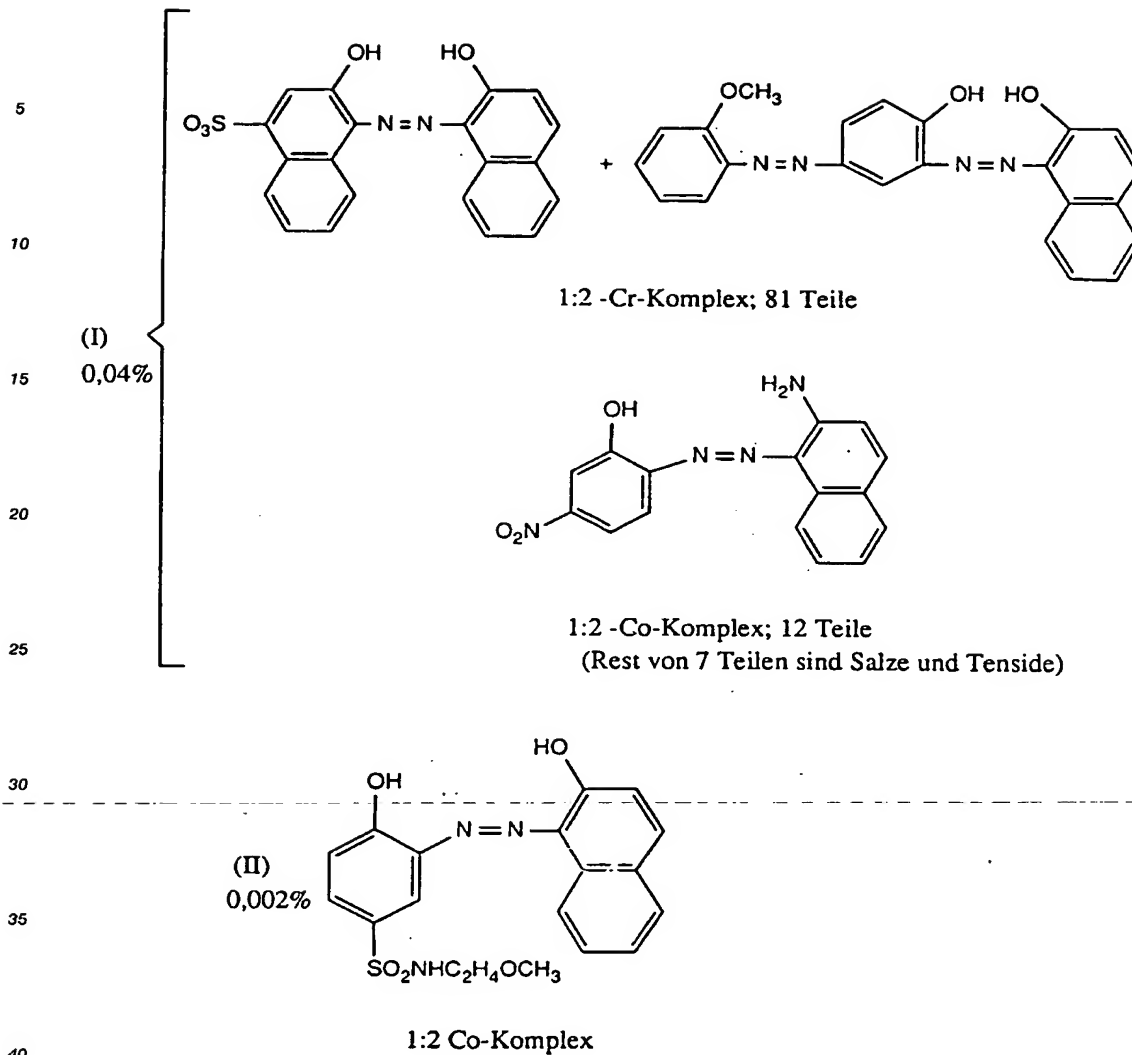
| Verbindung Nr. | R | Ausbeute [%] | Elementaranalyse |
|-------------------|--|-----------------|--|
| (124) |  | 46 | $C_{18}H_{19}N_2O_7SNa$ gef.: 50,20% C; 4,40% H; 6,60% N; 7,50% S ber.: 50,23% C; 4,45% H; 6,51% N; 7,45% S |
| (125) |  | 75 | $C_{17}H_{17}N_2O_8SNa \cdot \frac{1}{2} H_2O$ gef.: 46,63% C; 4,06% H; 6,55% N; 7,14% S ber.: 46,73% C; 4,03% H; 6,41% N; 7,33% S |
| (126) |  | 40 | $C_{18}H_{19}N_2O_8SNa$ gef.: 48,29% C; 4,42% H; 6,41% N; 7,06% S ber.: 48,43% C; 4,29% H; 6,28% N; 7,18% S |

| | | | | |
|----|---|---|-----------------|--|
| 5 |  | | | |
| 10 | | | | |
| 15 | Verbindung Nr. | R | Ausbeute [%] | Elementaranalyse |
| 20 | (127) |  | 43 | $C_{17}H_{17}N_2O_6SNa$ gef.: 50,80% C; 4,4% H; 7,2% N; 8,20% S ber.: 51,00% C; 4,28% H; 7,00% N; 8,01% S |
| 25 | (128) |  | 55 | $C_{17}H_{17}N_2O_7SNa$ gef.: 49,10% C; 4,20% H; 7,00% N; 7,70% S ber.: 49,04% C; 4,12% H; 6,73% N; 7,70% S |
| 30 | (129) |  | 73 | $C_{18}H_{19}N_2O_7SNa \cdot \frac{1}{2} H_2O$ gef.: 49,60% C; 4,52% H; 6,54% N; 7,32% S ber.: 49,71% C; 4,40% H; 6,44% N; 7,37% S |
| 35 | | | | |
| 40 | | | | |
| 45 | | | | |

50

Anwendungsbeispiele:

Beispiel 30: In einem AHIBA-Färbeapparat werden bei einem Flottenverhältnis von 1:25 2 Muster von je 10 g einer PA 6-Maschenware gefärbt. Beide Färbebäder enthalten jeweils folgende Zusätze: 0,5g/l
 55 Mono-Na-phosphat, 1,5 g/l Di-Na-phosphat sowie die Farbstoffe der Formeln (I) und (II). Alle Zusätze werden vor Zugabe gelöst.



Während die Flotte 1 keine weiteren Zusätze enthält, wird der Flotte 2 noch 1% der Verbindung der Formel (101), in Wasser gelöst, zugesetzt.

Die so vorbereiteten Flotten erwärmt man auf 40°C, geht mit dem Textilmaterial ein, behandelt bei dieser Temperatur 10 Minuten und erwärmt mit 2°C/Minute auf 95°C. Nach einer Färbezeit von 20 Minuten bei 95°C werden 2% Essigsäure (80%ig) zugesetzt und 25 Minuten weitergefärbt. Danach kühlt man auf 60°C ab, spült mit kaltem Wasser, zentrifugiert und trocknet bei 120°C während 2 Minuten.

Die Färbungen werden auf ihre Heisslichtechtheiten nach DIN 75.202 (FAKRA) geprüft. Zur Ermittlung der photochemischen Stabilität werden die gefärbten Muster von 12x4,5 cm auf Karton aufgezogen und während 216 Stunden (= 3 FAKRA-Cyclen) belichtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2:

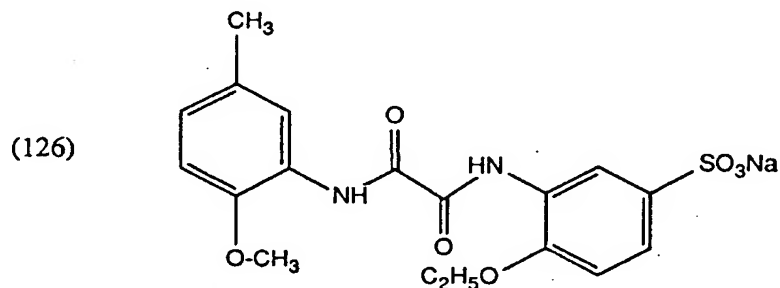
| Zusatz zum Färbebad | Lichteinheit 144 h FAKRA | Reissfestigkeit/Dehnung [%] nach Belichtung 216 h FAKRA | |
|---|-----------------------------|--|------|
| Kein Zusatz | 1H* | 12,3 | 33,3 |
| + 1% der Verbindung der Formel (101) | 2 | 42,8 | 53,7 |

* Muster hat nur noch geringe Reissfestigkeit

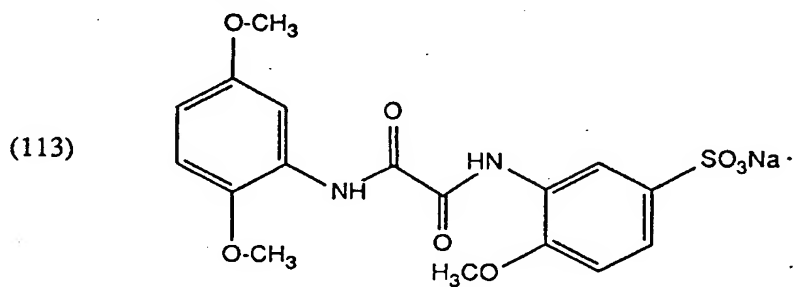
Es ist ersichtlich, dass durch den UV-Absorber Färbungen mit deutlich verbesserten Eigenschaften erzielt werden.

Beispiel 31: Man stellt, wie in Beispiel 30 beschrieben, je 3 Flotten ohne Farbstoff (=Blindfärbungen her).

Flotte 1 enthält keine weiteren Zusätze,
Flotte 2 1% der Verbindung der Formel



Flotte 3 und
1% der Verbindung der Formel



Das vorbereitete Trikotmaterial wird, wie in Beispiel 30 angegeben, behandelt, sodann nach FAKRA 216 h belichtet und schliesslich auf seine Stabilität nach SN 198.461 geprüft. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 3 zu entnehmen:

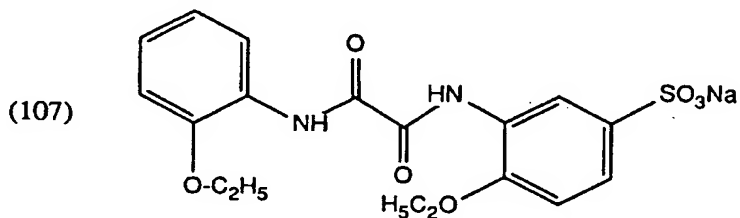
Tabelle 3:

| Zusatz zum Färbebad | Reissfestigkeit/Dehnung [%] nach Belichtung 216 h FAKRA | |
|---|--|------|
| Flotte 1: Kein Zusatz | 4,3 | 17,1 |
| Flotte 2: + 1% der Verbindung der Formel (126) | 24,1 | 39,6 |
| Flotte 3: + 1% der Verbindung der Formel (113) | 27,7 | 40,7 |

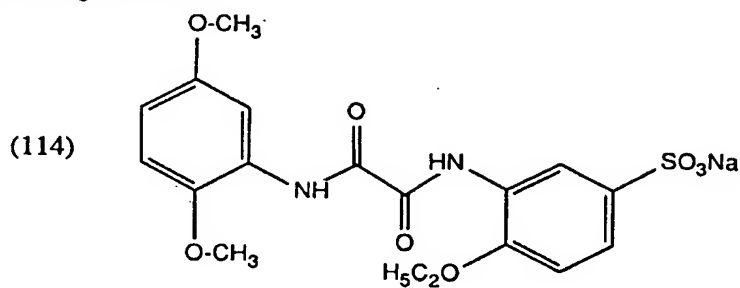
Beispiel 32: Man bereitet 4 Muster eines PA 66-Trikots vor und setzt eine Färbeflotte wie in Beispiel 30 beschrieben an, mit dem Unterschied, dass

Flotte 1 keinen weiteren Zusatz enthält (= Blindfärbung),

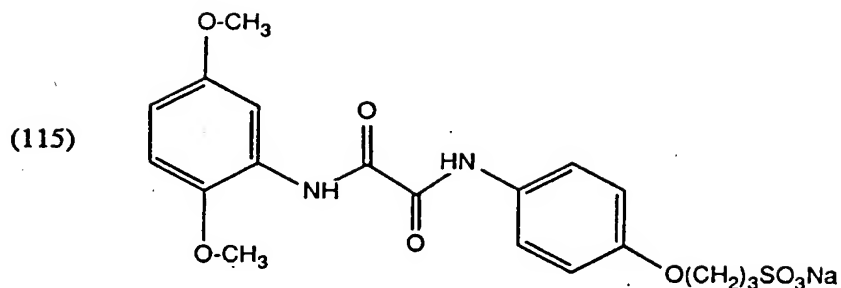
Flotte 2 1% der Verbindung der Formel



Flotte 3 1% der Verbindung der Formel



und
Flotte 4 1% der Verbindung der Formel



Es wird gefärbt und getestet wie in Beispiel 30 angegeben.
Die Ergebnisse sind aus Tabelle 4 zu entnehmen:

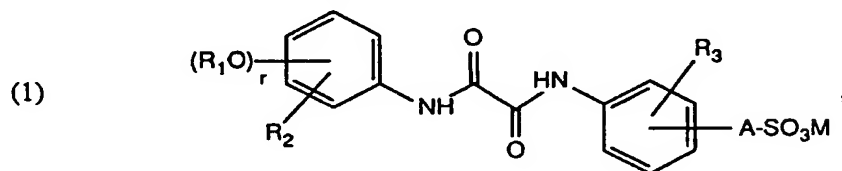
Tabelle 4:

| Zusatz zum Färbebad | Lichteinheit 144 h FAKRA | Reissfestigkeit/Dehnung [%] nach Belichtung 216 h FAKRA | |
|---|-----------------------------|--|------|
| Flotte 1: Kein Zusatz * | << 1H | 4,3 | 16,8 |
| Flotte 2: + 1% der Verbindung der Formel (107) | 1-2 H | 16,9 | 30,6 |
| Flotte 3: + 1% der Verbindung der Formel (114) | 1-2 H | 35,4 | 40,9 |
| Flotte 4: + 1% der Verbindung der Formel (115) | 1-2 H | 31,5 | 39,5 |

* Material zerfällt

Patentansprüche

1. Wasserlösliches, asymmetrisches Oxalsäurediarylamid der allgemeinen Formel

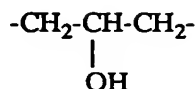


worin

- R₁ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch Hydroxy oder Alkoxy substituiertes C₁-C₅ Alkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₅ Alkyl substituiertes Benzyl
R₂ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂ Alkyl oder PhenylC₁-C₅ Alkyl
R₃ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂ Alkyl, PhenylC₁-C₅ Alkyl oder C₁-C₅ Alkoxy
A die direkte Bindung oder einen zweiwertigen Rest der Formel -O-Q-, worin
Q unsubstituiertes oder mit Hydroxy substituiertes C₁-C₆ Alkyl, und
M Wasserstoff oder Alkalimetall und

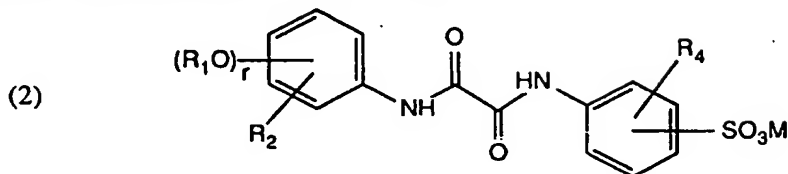
r 2,1 oder 0 bedeuten.

2. Oxalsäurediarylamid gemäss Anspruch 1, worin
Q Trimethylen oder



bedeutet.

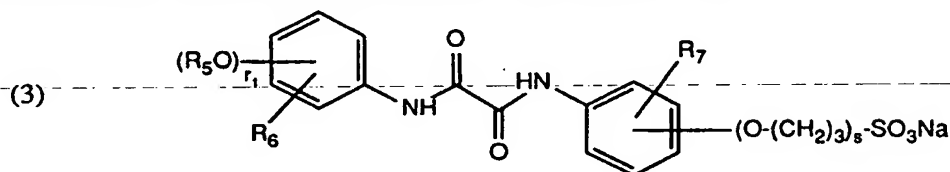
3. Oxalsäurediarylamid gemäss Anspruch 1, das der Formel



entspricht, worin

R₄ C₁-C₁₂Alkyl oder C₁-C₅alkoxy bedeutet und
R₁, R₂, M und r die in Formel 1 angegebene Bedeutung haben.

4. Oxalsäurediarylamid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, das der Formel



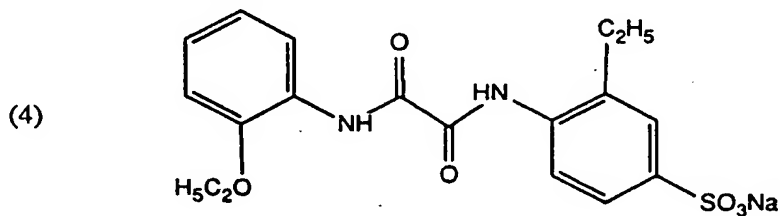
entspricht, worin

R₅ C₁-C₃Alkyl,
R₆ Wasserstoff, C₁-C₃Alkyl oder C₁-C₃Alkoxy,
R₇ Wasserstoff oder C₁-C₃Alkoxy
r₁ 0 oder 1, und
s 0 oder 1 bedeuten.

5. Oxalsäurediarylamid gemäss Anspruch 4, worin

R₅ Ethyl und
R₆ Wasserstoff oder Ethyl bedeuten.

6. Oxalsäurediarylamid gemäss Anspruch 5, das der Formel



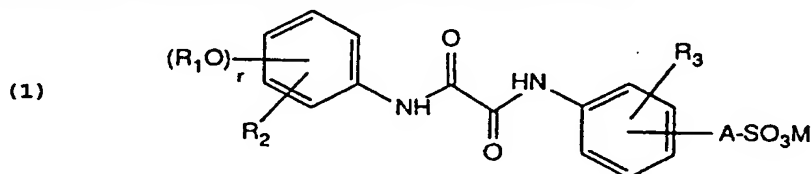
entspricht.

7. Verwendung eines Oxalsäurediarylamids gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 zur photochemischen und thermischen Stabilisierung von Polyamidfasermaterialien und deren Färbungen.

8. Das mit einem Oxalsäurediarylamid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 behandelte Fasermaterial.

Claims

1. A water-soluble, asymmetrical oxalic acid diarylamide of general formula



wherein the substituents

R_1 are each independently of the other unsubstituted or hydroxyor alkoxy-substituted C_1 - C_5 alkyl or unsubstituted or C_1 - C_5 alkyl-substituted benzyl,

R_2 is hydrogen, halogen, C_1 - C_{12} alkyl or phenyl- C_1 - C_5 alkyl,

R_3 is hydrogen, halogen, C_1 - C_{12} alkyl, phenyl- C_1 - C_5 alkyl or C_1 - C_5 alkoxy,

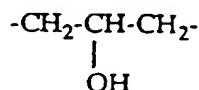
A is a direct bond or a divalent radical of formula -O-Q-, wherein

Q is unsubstituted or hydroxy-substituted C_1 - C_6 alkylene,

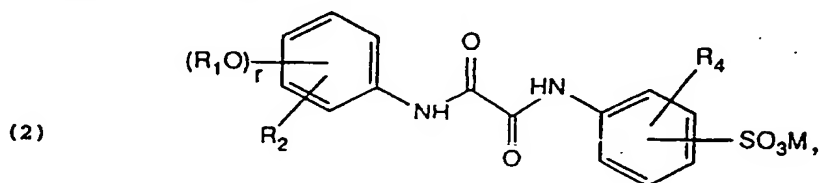
M is hydrogen or alkali metal, and

r is 2, 1 or 0.

2. An oxalic acid diarylamide according to claim 1, wherein Q is trimethylene or



3. An oxalic acid diarylamide according to claim 1 of formula

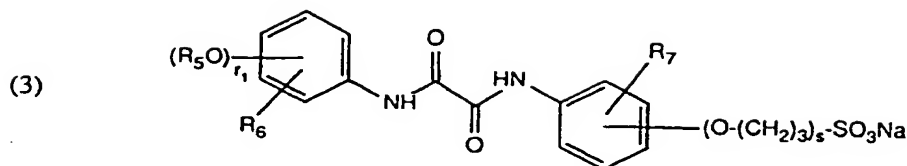


wherein

R_4 is C_1 - C_{12} alkyl or C_1 - C_5 alkoxy, and

R_1 , R_2 , M and r are as defined for formula 1.

4. An oxalic acid diarylamide according to any one of claims 1 to 3 of formula



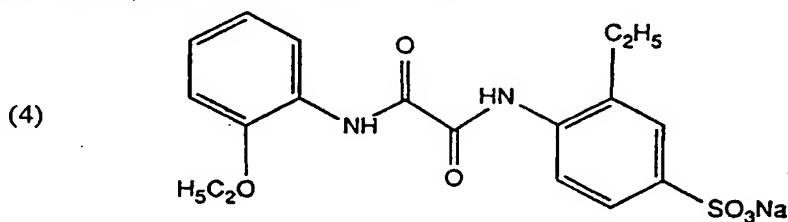
wherein

- R_5 is C_1 - C_3 alkyl,
 R_6 is hydrogen, C_1 - C_3 alkyl or C_1 - C_3 alkoxy,
 R_7 is hydrogen or C_1 - C_3 alkoxy,
 r_1 is 0 or 1, and
 s is 0 or 1.

5. An oxalic acid diarylamide according to claim 4, wherein

- R_5 is ethyl and
 R_6 is hydrogen or ethyl.

6. An oxalic acid diarylamide according to claim 5 of formula

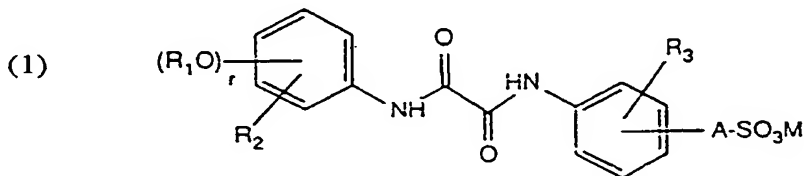


7. Use of an oxalic acid diarylamide according to any one of claims 1 to 6 for the photochemical and thermal stabilization of polyamide fibre materials and the dyeings produced thereon.

8. The fibre material treated with an oxalic acid diarylamide according to any one of claims 1 to 7.

Revendications

1. Diaryloxalamide asymétrique hydrosoluble de formule générale :



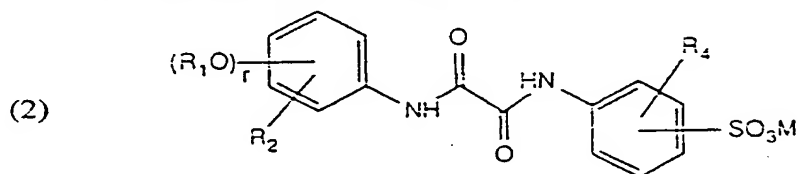
dans laquelle
chaque

- R_1 représente indépendamment un résidu alkyle en C_{1-5} non substitué ou substitué par un groupe hydroxy ou alkoxy, un résidu benzyle non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C_{1-5} ,
 R_2 représente un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupe alkyle en C_{1-12} ou phényle-(alkyle en C_{1-5}),

- R_3 représente un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupe alkyle en C_{1-12} ou phényle-(alkyle en C_{1-5}) ou alcoxy en C_{1-5} ,
 A représente une liaison directe ou un résidu divalent de formule $-O-Q-$, dans laquelle Q est un groupe alkylène en C_{1-6} non substitué ou hydroxylé,
 M représente un atome d'hydrogène ou un métal alcalin et
 r est égal à 2, 1 ou 0.

2. Diaryloxalamide conforme à la revendication 1, dans lequel Q représente un résidu triméthylène ou $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$.

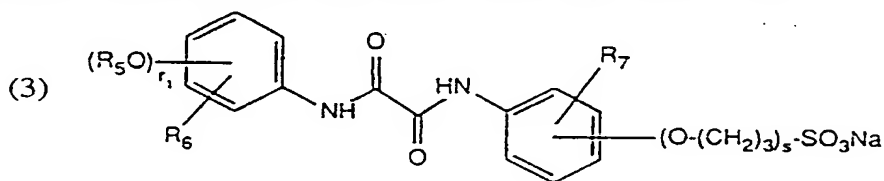
3. Diaryloxalamide conforme à la revendication 1, qui correspond à la formule



dans laquelle

- R_4 est un groupe alkyle en C_{1-12} ou alcoxy en C_{1-5} et
 R_1, R_2, M et r ont la signification indiquée pour la formule (1).

4. Diaryloxalamide conforme à une des revendications 1 à 3 correspondant à la formule



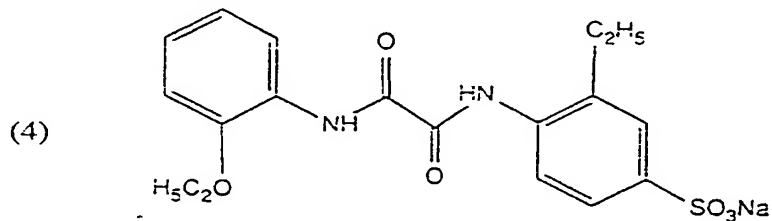
dans laquelle

- R_5 est un groupe alkyle en C_{1-3} ,
 R_6 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-3} ,
 R_7 est un atome d'hydrogène ou un groupe alcoxy en C_{1-3} ,
 r_1 est égal à 0, 1 ou 2 et
 s est égal à 0 ou 1.

5. Diaryloxalamide conforme à la revendication 4, dans lequel

- R_5 est un résidu éthyle et
 R_6 un atome d'hydrogène ou un groupe éthyle.

6. Diaryloxalamide conforme à la revendication 5 correspondant à la formule



EP 0 507 732 B1

7. Utilisation d'un diaryloxalamide conform à une des revendications 1 à 6 pour la stabilisation photochimique et thermique de fibres en polyamide et de leur teintures.

8. Matériau fibreux traité avec un diaryloxalamide conforme à une des revendications 1 à 7.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55